



① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift
⑩ DE 197 28 336 A 1

⑤ Int. Cl. 6:
A61 K 7/13
D 06 P 3/04
// C07C 211/52,
215/68, C07D 295/12,
D06P 3/14, 3/30, 3/08,
C09B 51/00

⑳ Aktenzeichen: 197 28 336.5
㉑ Anmeldetag: 3. 7. 97
㉒ Offenlegungstag: 8. 1. 98

DE 197 28 336 A 1

⑥ Innere Priorität:

196 26 739.0 03.07.96

⑦ Anmelder:

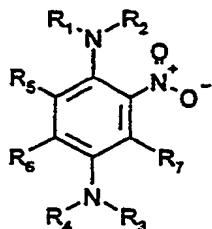
Hans Schwarzkopf GmbH, 22763 Hamburg, DE

⑦ Erfinder:

Bittner, Andreas, Dr., 63071 Offenbach, DE

⑤ Färbemittel

⑤ Färbemittel, die als direktziehenden Farbstoff ein 2-Nitroanilin-Derivat der allgemeinen Formel (I),



(I)

atom, eine (C₁-C₄)-Alkyl-, eine Hydroxy(C₂-C₃)-alkyl-, eine (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl-, eine Amino-(C₂-C₃)-alkyl- oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, und R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen (C₁-C₄)-Alkyl-, einen (C₁-C₄)-Alkoxyrest, einen Carboxy-, Sulfo- oder einen (C₂-C₄)-Hydroxyalkylrest stehen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer anorganischen oder organischen Säure enthalten ist, führen zu brillanten ...

DE 197 28 336 A 1

in der R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Carbamylalkyl-, Mesylaminoalkyl-, Acetylaminalkyl-, Ureidoalkyl-, Carbalkoxyaminoalkyl-, Sulfalkyl-, Piperidinoalkyl-, Morpholinoalkyl- oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls in para-Position mit einer Amingruppe substituiert ist, wobei diese Alkyl- oder Alkoxygruppen ein bis vier Kohlenstoffatome aufweisen, mit der Maßgabe, daß nicht alle vier Substituenten R₁, R₂, R₃ und R₄ gleichzeitig für Wasserstoff stehen, und die Gruppen -NR₁R₂ und/oder -NR₃R₄ auch h stehen können für ein n-Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-, Morpholin-, Thiomorpholin- oder ein n-Piperazin-Ring, der am Stickstoffatom auch einen weiteren Substituenten R₈ tragen kann, wobei R₈ ein Wasserstoff-

Die folgenden Angaben sind den in dem Anmeldebogen eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 062/968

20/23

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mitt I zum Färben von Keratinfasern mit speziellen 2-Nitroanilin-Derivaten als direktziehenden Farbstoffen.

Zum Färben von Keratinfasern werden neben sogenannten Oxidationsfarbstoffen auch direktziehende Farbstoffe eingesetzt. Im Gegensatz zu den Oxidationsfarbstoffen, bei denen die Farbstoffvorprodukte in das Haar eindringen und erst dort unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln die eigentlichen Farbstoffe ausbilden, vermögen diese Farbstoffe das Haar direkt zu färben. Unter den anwendungstechnischen Randbedingungen (tiefe Färbetemperatur und kurze Färbedauer) ergeben sie intensive Farben mit guten Echtheiten. Dabei diffundieren die Farbstoffe während des Färbvorgangs in die Faser. Als direktziehende Farbstoffe zum Färben von Keratinfasern werden üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole verwendet. Derartige direktziehende Farbstoffe zur Erzielung verschiedenster Farbtöne, im folgenden als Direktzieher bezeichnet, spielen bei der Haarfärbung eine bedeutende Rolle. Diese Farbstoffe müssen bei der Färbung die gewünschte Farbe mit ausreichender Intensität ergeben, die erzielten Farben müssen eine gute Licht- und Säureechtheit aufweisen, und sie dürfen unter den Tragebedingungen nicht zu Farbverschiebungen der ursprünglichen Nuance neigen. Weiterhin sollen sie dermatologisch und toxikologisch unbedenklich sein.

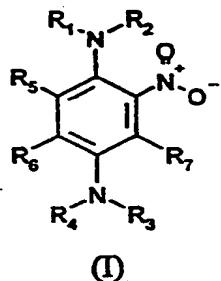
Es sind bereits eine große Zahl an Direktziehern zum Färben von Keratinfasern bekannt. Rote und gelbe direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise in der DE-AS 21 57 844 und der DE-OS 33 23 207 offenbart. Diese besitzen jedoch einige Nachteile. So ist die Löslichkeit dieser Verbindungen, die für eine einwandfreie Färbung eine bedeutende Rolle spielt, sehr gering. Die Leuchtkraft und die Farbintensität der erzielten Farben sind ebenfalls nicht ausreichend. Weiter direktziehende Farbstoffe auf Basis von Nitroanilin sind aus der GB 1 206491 sowie dem Chemical-Abstracts-Referat 85 : 95803f bekannt.

Es besteht somit ein beständiger Bedarf an neuen direktziehenden Haarfarbstoffen, die hinsichtlich ihrer Lichtechtheit, Waschechtheit und Farbtiefe, aber auch bezüglich ihrer toxikologischen und dermatologischen Eigenschaften immer höheren Anforderungen genügen müssen. Neue Direktzieher im gelben und roten Bereich des Farbspektrums sind insbesondere für spezielle Gelb- oder Bordeaux-Töne gefordert.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Verbindungen bereitzustellen, die die an direktziehende Farbstoffe zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) diese Forderungen besonders gut erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum Färben von Keratinfasern, die als direktziehenden Farbstoff ein 2-Nitroanilin-Derivat der allgemeinen Formel (I),



in der R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Carbamylalkyl-, Mesylaminoalkyl-, Acetylaminalkyl-, Ureidoalkyl-, Carbalkoxyaminoalkyl-, Sulfalkyl-, Piperidinoalkyl-, Morpholinoalkyl- oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls in para-Position mit einer Aminogruppe substituiert ist, wobei diese Alkyl- oder Alkoxygruppen ein bis vier Kohlenstoffatome aufweisen, mit der Maßgabe, daß nicht alle vier Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleichzeitig für Wasserstoff stehen, und die Gruppen $-NR_1R_2$ und/oder $-NR_3R_4$ auch stehen können für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-, Morpholin-, Thiomorpholin- oder einen Piperazin-Ring, der am Stickstoffatom auch einen weiteren Substituenten R_8 tragen kann, wobei R_5 ein Wasserstoffatom, eine (C_1-C_4) -Alkyl-, eine Hydroxy (C_2-C_3) -alkyl-, eine (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine Amino- (C_2-C_3) -alkyl- oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, und R_6 und R_7 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen (C_1-C_4) -Alkyl-, einen (C_1-C_4) -Alkoxyrest, einen Carboxy-, Sulfo- oder einen (C_2-C_4) -Hydroxyalkylrest stehen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer anorganischen oder organischen Säure enthalten.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Färbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten nichts entgegen.

Die Herstellung der Verbindungen gemäß Formel (I) kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Hierzu wird ausdrücklich auf die Ausführungen im Beispielpart verwiesen.

Besonders hervorragende färbetechnische Eigenschaften zeigen Verbindungen gemäß Formel (I), bei denen die Gruppe $-NR_1R_2$ für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-, Morpholin-, Thiomorpholin oder einen Piperazin-Ring, der am Stickstoffatom auch einen weiteren Substituenten R_8 tragen kann,

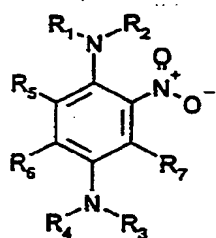
wobei R_8 ein Wasserstoffatom, eine (C_1-C_4) -Alkyl-, eine Hydroxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine Amino- (C_2-C_3) -alkyl- oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, steht.

Bevorzugte Substituenten R_1 bis R_7 sind, soweit im Rahmen der allgemeinen Formel (I) zulässig, Wasserstoff, Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxyethyl-, 2-Aminoethyl- sowie 2,3-Dihydroxypropylgruppen.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, vorliegen. Weitere, zur Salzbildung geeignete Säuren sind Phosphorsäure sowie Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure und Zitronensäure. Die im weiteren aufgeführten Aussagen zu den Verbindungen gemäß Formel (I) beziehen daher immer diese Salze mit ein.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten die Verbindungen gemäß Formel (I) bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Färbemittel. Unter dem "gesamten Färbemittel" wird hier und im folgenden das Mittel verstanden, das dem Anwender zur Verfügung gestellt wird. Dieses Mittel kann, je nach Formulierungsform, entweder direkt oder, wenn das Mittel zusätzlich Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthält, nach dem Mischen mit Wasser oder z. B. einer wäßrigen Lösung eines Oxidationsmittels auf das Haar aufgebracht werden.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel zum Färben von Keratinfasern als direktziehenden Farbstoff ein 2-Nitroanilin-Derivat der allgemeinen Formel (I),



(I)

in der R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen Alkoxyalkyl-, Carbamyl-, Mesylaminoalkyl-, Acetylaminoalkyl-, Ureidoalkyl-, Carbalkoxyaminoalkyl-, Sulfalkyl-, Piperidinoalkyl-, Morpholinoalkyl- oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls in para-Position mit einer Aminogruppe substituiert ist, wobei diese Alkyl- oder Alkoxygruppen ein bis vier Kohlenstoffatome aufweisen, mit der Maßgabe, daß nicht alle vier Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

und die Gruppen $-NR_1R_2$ und/oder $-NR_3R_4$ auch stehen können für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-, Morpholin-, Thiomorpholin- oder einen Piperazin-Ring, der am Stickstoffatom auch einen weiteren Substituenten R_8 tragen kann, wobei R_8 ein Wasserstoffatom, eine (C_1-C_4) -Alkyl-, eine Hydroxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine Amino- (C_2-C_3) -alkyl oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, mit der Maßgabe, daß für den Fall, daß nur eine der beiden Gruppen $-NR_1R_2$ oder $-NR_3R_4$ für ein solches Ringsystem steht,

- die jeweils anderen Substituenten R_3 und R_4 bzw. R_1 und R_2 unabhängig voneinander auch stehen können für Wasserstoff, eine (C_1-C_4) -Alkyl- oder eine (C_2-C_3) -Hydroxyalkyl-Gruppe und
- mindestens einer der Substituenten R_5 , R_6 oder R_7 nicht für Wasserstoff steht,

und R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen (C_1-C_4) -Alkyl-, einen (C_1-C_4) -Alkoxyrest, einen Carboxy-, Sulfo- oder einen (C_2-C_4) -Hydroxyalkylrest stehen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer anorganischen oder organischen Säure.

Gemäß dieser ersten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel lediglich die Verbindungen der Formel (I) als Farbstoffkomponente.

Die Zahl der zugänglichen Farbnuancen wird aber deutlich erhöht, wenn das Mittel neben den Verbindungen gemäß Formel (I) noch einen weiteren direktziehenden Farbstoff oder ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthält.

Gemäß einer zweiten, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel neben den Verbindungen entsprechend Formel (I) gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls neben Oxidationsfarbstoffvorprodukten, zur Modifizierung der Farbnuancen zusätzlich mindestens einen weiteren direktziehenden Farbstoff, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Pikraminsäure und Rodol 9 R bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrohinoxalin, (N-2,3-Dihydroxypropyl-2-nitro-4-trifluormethyl)amino-benzol und 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten den weiteren direktziehenden Farbstoff bevorzugt in einer

Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandlholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

5 Gemäß einer dritten, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel neben den Verbindungen entsprechend Formel (I) gemäß Anspruch 1 und gewünschtenfalls direktziehenden Farbstoffen und einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp, noch mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp.

10 Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 3-Methyl-4-diaminobenzol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5,4-Amino-3-methylphenol, 2-Methylamino-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-Diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin und 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-aminophenol.

15 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Methylamino-4-aminophenol und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin.

Selbstverständlich umfaßt diese Ausführungsform auch die Verwendung mehrerer Entwicklerkomponenten. Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkombinationen sind

- 20
- p-Toluyldiamin, p-Phenylendiamin
 - 3-Methyl-4-aminoanilin, p-Toluyldiamin
 - p-Toluyldiamin, 4-Amino-3-methylphenol
 - p-Toluyldiamin, 2-Methylamino-4-aminophenol
 - 25 — 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol
 - 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Toluyldiamin.

30 Gemäß einer vierten, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel daher neben den Verbindungen entsprechend Formel (I) gemäß Anspruch 1 und gewünschtenfalls weiteren direktziehenden Farbstoffe und Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwicklertyp noch mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp.

35 Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, — 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol.

40 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind 1,7-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol, 2-Methylresorcin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol und 2,4-Diaminophenoxyethanol.

Selbstverständlich umfaßt diese Ausführungsform auch die Verwendung mehrerer Kupplerkomponenten. Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkombinationen sind

- 45
- Resorcin, m-Phenylendiamin, 4-Chlorresorcin, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol
 - 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin
 - Resorcin, m-Aminoanilin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol
 - 3-Methyl-4-aminoanilin, m-Aminoanilin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol, 2-Amino-3-hydroxypyridin
 - 2-Methylresorcin, m-Aminoanilin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol, 2-Amino-3-hydroxypyridin.

50 Üblicherweise werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:2 im Färbemittel enthalten sein können. Die Gesamtmenge an Oxidationsfarbstoffvorprodukten liegt in der Regel bei höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

55 Es ist nicht erforderlich, daß die zwingend oder fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe oder die fakultativ enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

60 Übliche Konfektionierungsformen für die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel sind Mittel auf Basis von Wasser oder nichtwäßrigen Lösungsmitteln sowie Pulver.

65 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Dabei werden die erfindungsgemäßen Färbemittel bevorzugt auf einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 insbeson-

dere von 9 bis 10, eingestellt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, anipholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen. Anionische Tenside können dabei ganz besonders bevorzugt sein.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ether-, Amid- und Hydroxylgruppen sowie in der Regel auch Estergruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A 37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A 37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A 39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C8—C22-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ oder $SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethyl-ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C8—C18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C12—18-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C12—C22-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C8—C22-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,

— Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiel für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropylmethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

— nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,

— kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,

— zwittrische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,

— anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamid-Terpolymere,

— Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,

— Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,

— haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,

— Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,

— Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclohexan,

— Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,

— Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,

— Alkalisierungsmittel wie beispielsweise Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol.

— weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,

— Wirkstoffe wie Panthenol, Pantensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,

- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Sofern die erfindungsgemäßen Mittel Oxidationsfarbstoffvorprodukte enthalten, kann die oxidative Entwicklung der Färbung grundsätzlich mit Luftsauerstoff oder einem in dem Mittel enthaltenen oder diesem unmittelbar vor der Anwendung zugefügten Oxidationsmittel erfolgen.

Gemäß einer ersten Ausführungsform wird ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt. Dies ist besonders in solchen Fällen vorteilhaft, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Alkaliborat in Frage. Gemäß einer besonders bevorzugten Variante dieser Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Färbemittel unmittelbar vor der Anwendung mit der Zubereitung des Oxidationsmittels, insbesondere einer wäßrigen H₂O₂-Lösung, vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Oxidationsfarbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann — gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung — die Oxidationskomponente aufgebracht.

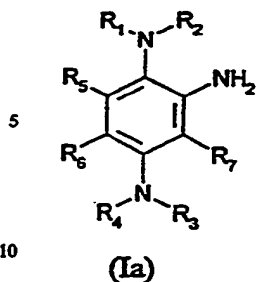
Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform erfolgt die Ausfärbung mit Luftsauerstoff. Dabei ist es vorteilhaft, dem erfindungsgemäßen Färbemittel einen Oxidationskatalysator beizugeben. Geeignete Oxidationskatalysatoren sind Metallsalze bzw. Metallkomplexe, wobei Übergangsmetalle bevorzugt sein können. Bevorzugte sind dabei Kupfer, Mangan, Kobalt, Selen, Molybdän, Wismut und Ruthenium-Verbindungen. Kupfer(II)-chlorid, -sulfat und -acetat können bevorzugte Oxidationskatalysatoren sein. Als Metallkomplexe können die Komplexe mit Ammoniak, Ethylendiamin, Phenanthrolin, Triphenylphosphin, 1,2-Diphenylphosphinoethan, 1,3-Diphenylphosphinopropan oder Aminosäuren bevorzugt sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, in einem Mittel mehrere Oxidationskatalysatoren einzusetzen. Bezüglich der Herstellung geeigneter Katalysatoren wird ausdrücklich auf die entsprechende Offenbarung in EP 0 709 365 A1 (Seite 4, Zeilen 19 bis 42) verwiesen, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

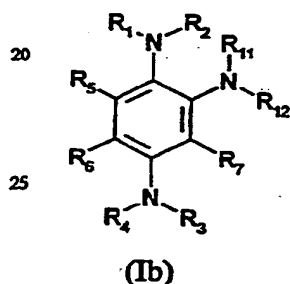
Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Mengen vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 2-Nitroanilinen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Färbung von keratinischen Fasern.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich durch Reduktion der 2-Nitrogruppe in Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) überführen, in der anstelle der 2-Nitrogruppe eine 2-Aminogruppe vorhanden ist



und R_1 bis R_7 die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel (I) haben. In den Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) kann die 2-Aminogruppe durch Alkylierung oder Oxalkylierung in eine substituierte 2-Aminogruppe in der allgemeinen Formel (Ib) überführt werden,



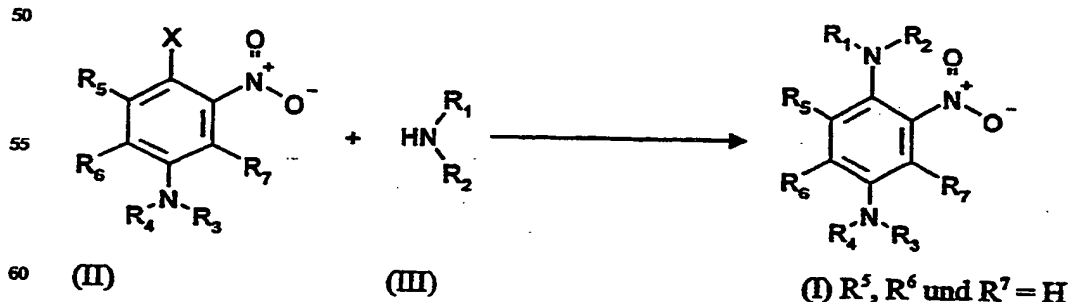
wodurch Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) erhalten werden, in der R_1 bis R_7 die für die allgemeine Formel (I) angegebene Bedeutung haben und R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine (C_1-C_4) -Alkyl-, eine Hydroxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine Alkoxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine Amino- (C_2-C_3) -alkyl- oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe darstellen können.

Diese Verbindungen stellen Oxidationsfarbstoffvorprodukte mit besonders hervorragenden Färbereigenschaften dar, die gleichzeitig Kuppler- und Entwicklereigenschaften aufweisen.

Beispiele

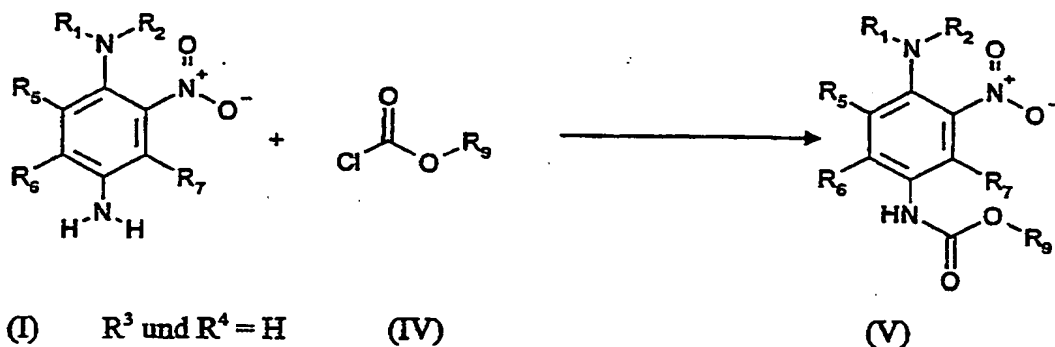
1. Allgemeines Herstellungsverfahren

Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoffatome sind, können hergestellt werden, indem 2-Nitro-4-aminohalogenbenzole der allgemeinen Formel (II), worin $X =$ Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, mit Aminen der allgemeinen Formel (III), worin R_1 und R_2 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, in alkalischem Reaktionsmedium gegebenenfalls unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren zu 2-Nitro-4-amino-anilinen der allgemeinen Formel (I) umgesetzt werden. Diese Umsetzung kann gegebenenfalls in einem Autoklaven unter Druck erfolgen, wenn der Siedepunkt desamins niedriger als die Reaktionstemperatur oder der Umsatz sonst nicht vollständig ist.

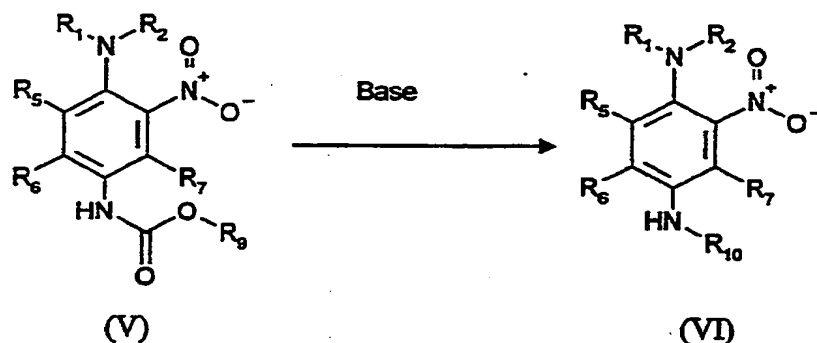


Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind übliche chemische Grundstoffe und können käuflich erworben werden. Geeignete Phasentransferkatalysatoren sind beispielsweise Methyl- oder Benzyltri- (C_6-C_8) alkylammoniumchlorid.

Zur Oxalkylierung werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), für die R_3 und $R_4 =$ Wasserstoff ist, in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorameisensäure-2-chlorethylester ($R_9 = CH_2CH_2Cl$) oder Chlorameisensäure-3-chlorpropylester (IV) ($R_9 = CH_2CH_2CH_2Cl$) in Verbindungen der Formel (V)



überführt. Die Zwischenprodukte der Formel (V) werden darauf mit starken Basen, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) umgesetzt, worin



$R_{10} = CH_2CH_2OH$ bzw. $CH_2CH_2CH_2OH$ bedeutet, die mit bekannten Alkylierungs- oder Oxalkylierungsmitteln zu Produkten der allgemeinen Formel (I) reagieren, worin R_1 bis R_4 die bereits angegebene Bedeutung haben, und diese gegebenenfalls mit einer anorganischen oder organischen Säure in deren Salz überführt.

Die erste Stufe dieser Verfahren besteht prinzipiell im Austausch eines Halogensubstituenten gegen einen Amin-Substituenten am Phenylring. Bei den bekannten Verfahren wird üblicherweise mit einem Aminüberschuß von etwa 40–80% gearbeitet; die Produkte werden in Ausbeuten von ca. 90% und mit einer Reinheit von 95–96% erhalten.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß höhere Ausbeuten bei gleicher oder besserer Reinheit und schnellerem Umsatz erzielt werden, wenn der Aminüberschuß 30% und weniger, insbesondere 5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die eingesetzten Mengen der Verbindung gemäß Formel (II), beträgt. Es ist ebenfalls bevorzugt, die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel durchzuführen. Die Reaktion wird bevorzugt unter einem Druck von 1 bis 15 bar, insbesondere von 1 bis 8 bar und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 bar, durchgeführt.

Substituierte Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind erhältlich, indem unsubstituierte Verbindungen der allgemeinen Formel (II), für die $R_3 = R_4 =$ Wasserstoff ist, alkyliert oder oxalkyliert werden; dies gelingt, indem man diese Verbindungen in einem inerten Lösungsmittel mit Dialkylsulfat, Alkylhalogenid oder Alkylenoxiden umsetzt oder durch die Umlagerung von daraus hergestellten Carbamaten der allgemeinen Formel (V), nach bekannten Verfahren, und anschließende Behandlung mit den vorgenannten Alkylierungsmitteln.

Als Phasentransferkatalysatoren können beispielsweise Methyl- oder Benzyl-tri(C_6-C_8)alkylammoniumchloride oder Tetraphenylphosphoniumchlorid verwendet werden.

Zur Salzbildung sind beispielsweise als anorganische Säuren Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure und als organische Säuren Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Citronensäure geeignet.

1.2. Herstellung spezieller Verbindungen gemäß Formel (I)

Die hergestellten Verbindungen wurden durch IR- bzw. IR-(KBr-Preßling) und/oder 1H -NMR-Spektren (in D_6 -DMSO) charakterisiert. Soweit die Spektren hier angegeben werden, sind bei den IR-Spektren nur die sehr starken und starken Banden aufgeführt. Bei den Angaben zu den 1H -NMR-Spektren bedeuten s Singulett, d Dublett, dd Dublett vom Dublett, t Triplett, q Quartett, qi Quintett, m Multipllett, 3J bzw. 4J die Kopplungen über drei bzw. vier Bindungen sowie H^3 , H^5 und H^6 die Wasserstoffatome in Position 3, 5 bzw. 6 des Benzolrings.

1.2.1. Darstellung von 4-Amino-2-nitro-N,N-dimethylanilin

In 250 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 62,5 g (0,4 Mol) 4-Fluor-3-nitranilin, 45,1 g (0,4 Mol, 40%ige Lsg.) Dimethylamin und 21,2 g (0,2 Mol) Natriumcarbonat vorgelegt. Man erhitzte die Mischung und hielt sie unt r

Rückfluß, bis der Umsatz vollständig war, setzte dann je 1 g Aktivkohle und Celite zu, rührte ca. 30 Minuten nach und filtrierte. Das Produkt wurde mittels Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Öl weiterverarbeitet.

Ausbeute: 62,8 g (86,6% d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

IR: 3373 cm^{-1} ($\nu \text{CH}_{\text{Ar}}$), 3227, 2946, 2870, 2792 cm^{-1} (νCH), 1631 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1564, 1525 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1353, 1293 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$).

$^1\text{H-NMR}$: 7,10 ppm (H^6 , d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,77 \text{ Hz}$); 6,94 ppm (H^3 , d, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,64 \text{ Hz}$); 6,83 ppm (H^5 , dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,77 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,70 \text{ Hz}$); 5,29 ppm (2H, s, NH_2); 2,59 ppm (6H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

1.2.2. Darstellung von 4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin

Stufe a) 4-Amino-2-nitro-N,N-dimethylanilin

Die Durchführung der Stufe a) erfolgt wie in Beispiel 1.2.1. angegeben durch Umsetzen von 4-Fluor-3-nitranilin mit Dimethylanilin.

Stufe b) 4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin

In 100 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 28,5 g (160 mmol) 4-Amino-2-nitro-N,N-dimethylanilin und 9 g (80 mmol) Calciumcarbonat vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man bei Raumtemperatur 22,5 g (160 mmol) Chlorameisensäure-2-chlorethylester zu und rührte die Mischung, bis der Umsatz vollständig war. Dann wurde mit konzentrierter Salzsäure der pH-Wert auf 3–4 eingestellt und 100 g Eis/Wasser-Gemisch zugegeben.

Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen.

Ausbeute: 25,5 g (59,1% d. Th.)

Schmelzpunkt: 178–180°C

IR: 3424 cm^{-1} ($\nu \text{CH}_{\text{Ar}}$), 3177, 3032 cm^{-1} (νCH), 1727 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{O}$), 1607 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1544 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1322 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$), 1227 cm^{-1} ($\nu \text{O}-\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$: 8,03 ppm (H^3 , d, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,15 \text{ Hz}$); 7,62 ppm (H^5 , dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 9,06 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,55 \text{ Hz}$); 7,35 ppm (H^6 , d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 9,11 \text{ Hz}$); 4,36 ppm (2H, q, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,89 ppm (2H, q, CH_2Cl); 2,83 ppm (6H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Stufe c) 4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin

In 100 ml Ethanol wurden 23,0 g (80 mmol) 4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man bei Raumtemperatur 33 g (412 mmol) 50%ige Natronlauge zu und rührte die Mischung, bis der Umsatz vollständig war. Dann wurde die Mischung auf ca. 80°C erhitzt und die Lösung filtriert. Der pH-Wert des Filtrats wurde mit Essigsäure auf 8 eingestellt. Dann gab man 75 ml Wasser zu und destillierte das Ethanol ab, bis die Siedetemperatur 99°C betrug. Nach Erkalten der Lösung wurde diese mit Ethylacetat extrahiert, die Esterphase über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt; nach Anreiben mit einem Glasstab kristallisierte das Produkt, das abgesaugt und getrocknet wurde.

Ausbeute: 12,1 g (67,2% d. Th.)

Schmelzpunkt: 110°C

IR: 3285 cm^{-1} ($\nu \text{CH}_{\text{Ar}}$), 3178 cm^{-1} (νCH), 1640 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{O}$), 1559 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1413 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$), 810 cm^{-1} ($\nu \text{CH}_{\text{oop}}$).

$^1\text{H-NMR}$: 7,19 ppm (H^6 , d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 9,60 \text{ Hz}$); 6,855 ppm (H^5 , dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 9,64 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,87 \text{ Hz}$); 6,854 ppm (H^3 , d, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,50 \text{ Hz}$); 6,01 ppm (1H, t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 11 \text{ Hz}$, CH_2OH); 3,54 ppm (2H, t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5,81 \text{ Hz}$, NCH_2); 3,07 ppm (2H, q, $^3\text{J}_{\text{H,OH}} = 11,35 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5,65 \text{ Hz}$, CH_2OH); 2,59 ppm (6H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

1.2.3. Darstellung von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin

Die Herstellung der Verbindung erfolgte analog zu Beispiel 1.2.1. mit Morpholin anstelle von Dimethylanilin.

Ausbeute: 61,9 g (69,3% d. Th.)

Schmelzpunkt: 131–132°C

IR: 3479 cm^{-1} ($\nu \text{CH}_{\text{Ar}}$), 3042, 2958, 2857, 2830 cm^{-1} (νCH), 1626 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1515 ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1343 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$).

$^1\text{H-NMR}$: 7,18 ppm (H^6 , d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,66 \text{ Hz}$); 6,88 ppm (H^3 , d, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,44 \text{ Hz}$); 6,80 ppm (H^5 , dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,59 \text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2,43 \text{ Hz}$); 5,46 ppm (2H, s, NH_2); 3,63 ppm (4H, t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4,66 \text{ Hz}$, OCH_2); 2,79 ppm (4H, t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4,43 \text{ Hz}$, NCH_2).

1.2.4. Darstellung von N-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitrophenyl]morpholin

Stufe a) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin

Die Verbindung wurde, wie im Beispiel 1.2.1. angegeben, hergestellt, jedoch wurde anstelle von Dimethylanilin jetzt Morpholin eingesetzt.

Stufe b) N-[4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitro-phenyl]morpholin

Die Umsetzung zu der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe b), jedoch wurde anstelle von 4-Amino-2-nitro-N,N-dimethylanilin jetzt N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin eingesetzt.

Ausbeute: 32,7 g (95,1% d. Th.)

Schmelzpunkt: 121–122°C

IR: 3304 cm^{-1} (ν CH_{Ar}), 3177, 3102 cm^{-1} (ν CH), 1732 cm^{-1} (ν C=O), 1596 cm^{-1} (C=C), 1537 cm^{-1} (ν_{as} NO₂), 1342 cm^{-1} (ν_{s} NO₂), 1224 cm^{-1} (ν O–C).

¹H-NMR: 10,1 ppm (1H, s, NH); 8,01 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 2,21 Hz); 7,64 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,89 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,46 Hz); 7,85 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,94 Hz); 4,38 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,16 Hz, C(O)OCH₂); 3,89 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,16 Hz, CH₂Cl); 3,69 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,48 Hz, CH₂OCH₂); 2,92 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,50 Hz, CH₂NCH₂).

Stufe c) N-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitrophenyl]morpholin

Die Durchführung der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe c), jedoch wurde anstelle von 4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin jetzt N-[4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitro-phenyl]morpholin verwendet.

Ausbeute: 20 g (93,5% d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

IR: 3282 cm^{-1} (ν CH_{Ar}), 2941 cm^{-1} (ν CH), 1632 cm^{-1} (ν C=O), 1567 cm^{-1} (ν_{as} NO₂), 1368 cm^{-1} (ν_{s} NO₂).

¹H-NMR: 8,6 ppm (4H, s, NH/OH); 7,36 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,63 Hz); 7,21 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,19 Hz); 7,10 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,59 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,19 Hz); 3,84 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,22 Hz, CH₂OCH₂); 3,67 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,47 Hz, CH₂OH); 3,23 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,48 Hz, NCH₂CH₂OH); 2,97 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,06 Hz, CH₂NCH₂).

1.2.5. Darstellung von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin

Die Herstellung der Verbindung erfolgte analog zu Beispiel 1.2.1. mit Piperidin anstelle von Dimethylamin.

Ausbeute: 80,6 g (91,1% d. Th.)

Schmelzpunkt: 112–113°C

IR: 3486, 3389 cm^{-1} (ν CH_{Ar}), 2950, 2934, 2848 cm^{-1} (ν CH), 1629 cm^{-1} (ν C=C), 1511 (ν_{as} NO₂), 1361 cm^{-1} (ν_{s} NO₂).

¹H-NMR: 7,12 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,68 Hz); 6,86 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,51 Hz); 6,78 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,60 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,52 Hz); 5,38 ppm (2H, s, NH₂); 2,75 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,66 Hz, NCH₂); 1,54 ... 1,45 ppm (6H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂).

1.2.6. Darstellung von N-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Stufe a) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.2.1. mit Piperidin anstelle von Dimethylamin.

Stufe b) N-[4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Die Durchführung der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe b) durch Umsetzung von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin mit Chlorameisensäure-2-chlorethylester.

Ausbeute: 31,1 g (94,8% d. Th.)

Schmelzpunkt: 74–76°C

IR: 3373 cm^{-1} (ν CH_{Ar}), 2936, 2853 cm^{-1} (ν CH), 1730 cm^{-1} (ν C=O), 1588 cm^{-1} (C=C), 1532 cm^{-1} (ν_{as} NO₂), 1307 cm^{-1} (ν_{s} NO₂), 1224 cm^{-1} (ν O–C).

¹H-NMR: 10,0 ppm (1H, s, NH); 7,96 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 2,35 Hz); 7,59 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,95 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,00 Hz); 7,31 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,97 Hz); 4,36 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,19 Hz, C(O)OCH₂); 3,88 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,19 Hz, CH₂Cl); 2,87 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 5,03 Hz, CH₂NCH₂); 1,59 ... 1,50 ppm (6H, m, CH₂CH₂CH₂).

Stufe c) N-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Die Durchführung der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe c) durch Reaktion von 4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitrophenylpiperidin mit Natronlauge.

Ausbeute: 17,7 g (83,5% d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl).

1.2.7. Darstellung von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)pyrrolidin

Die Herstellung der Verbindung erfolgte analog zu Beispiel 1.2.1. mit Pyrrolidin anstelle von Dimethylamin.

Ausbeute: 61,0 g (73,6% d. Th.)

Schmelzpunkt: 84–85°C

IR: 3486, 3389 cm^{-1} (ν CH_{Ar}), 2950, 2934, 2848 cm^{-1} (ν CH), 1624 cm^{-1} (ν C=C), 1521 (ν_{as} NO₂), 1364 cm^{-1} (ν_{s} NO₂).

¹H-NMR: 6,98 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 2,28 Hz); 6,87 ppm (H⁵, H⁶, m); 4,92 ppm (2H, s, NH₂); 3,00 ppm (4H, t, ³J_{H,H} =

6,49 Hz, NCH₂); 1,85 ppm (6H, m, NCH₂CH₂CH₂).

1.2.8. Darstellung von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)azepan

Die Herstellung der Verbindung erfolgte analog zu Beispiel 1.2.1. mit Azepan anstelle von Dimethylamin.
Ausbeute: 37,2 g (39,5% d. Th.)

Schmelzpunkt: 72–73,5°C

IR: 3467, 3380 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2926, 2853 cm⁻¹ (ν CH), 1631 cm⁻¹ (ν C=C), 1520 (ν_{as} NO₂), 1360 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,07 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,64 Hz); 6,79 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 6,96 Hz, ³J_{H,H} = 2,59 Hz); 6,75 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,68 Hz); 5,24 ppm (2H, s, NH₂); 3,00 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 5,49 Hz, NCH₂); 1,62 ... 1,56 ppm (8H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂).

1.2.9. Darstellung von 4-(3-Hydroxypropylaminol)-2-nitro-N,N-dimethylanilin

Stufe a) 4-Amino-2-nitro-N,N-dimethylanilin

Die Herstellung erfolgte gemäß der Angaben in Beispiel 1.2.1.

Stufe b) 4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe b) durch Umsetzen von 4-Amino-2-nitro-N,N-dimethylanilin mit Chlorameisensäure-3-chlorpropylester.

Ausbeute: 36,1 g (74,8% d. Th.)

Schmelzpunkt: (Ol)

IR: 3328 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2963, 2806 cm⁻¹ (ν CH), 1708 cm⁻¹ (ν C=O), 1582 cm⁻¹ (C=C), 1537 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1350 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1225 cm⁻¹ (ν O–C).

¹H-NMR: 9,8 ppm (1H, s, NH); 7,99 ppm (H³, s); 7,55 (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,03 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,21 Hz); 7,18 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,80 Hz); 4,22 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,12 Hz, C(O)OCH₂); 3,74 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 4,98 Hz, CH₂Cl); 2,75 ppm (6H, s, N(CH₃)₂); 2,10 ppm (2H, m, OCH₂CH₂CH₂Cl).

Stufe c) 4-(3-Hydroxypropylaminol)-2-nitro-N,N-dimethylanilin

Die Durchführung der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe c) durch Reaktion von 4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin mit Natronlauge.

Ausbeute: 20,9 g (73,3% d. Th.)

1.2.10. Darstellung von N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]morpholin

Stufe a) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin

Das Produkt wurde gemäß Beispiel 1.2.1. angefertigt, jedoch wurde an Stelle von Dimethylamin jetzt Morpholin eingesetzt.

Stufe b) N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]morpholin

Die Ausführung der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe b) durch Umsetzung von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin mit Chlorameisensäure-3-chlorpropylester.

Ausbeute: 32,7 g (95,1% d. Th.)

Schmelzpunkt 122–124°C

IR: 3245 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2964 cm⁻¹ (ν CH), 1737 cm⁻¹ (ν C=O), 1596 cm⁻¹ (C=C), 1537 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1373 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1221 cm⁻¹ (ν O–C).

¹H-NMR: 9,95 ppm (1H, s, NH); 7,99 ppm (H³, s); 7,62 (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,81 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,81 Hz); 7,38 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,93 Hz); 4,23 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,18 Hz, C(O)OCH₂); 3,75 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,43 Hz, CH₂Cl); 3,69 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,08 Hz, CH₂OCH₂); 2,93 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,06 Hz, CH₂NCH₂); 2,10 ppm (2H, q, ³J_{H,H} = 6,27 Hz, CH₂CH₂CH₂).

Stufe c) N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]morpholin

In der Stufe c) wurde analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe c) N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]morpholin mit Natronlauge umgesetzt.

Ausbeute: 20,4 g (90,5% d. Th.)

Schmelzpunkt: 93–95°C

IR: 3433, 3347 cm⁻¹ (ν CHM), 2964, 2867 cm⁻¹ (ν CH), 1622 cm⁻¹ (ν C=C), 1543 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1371 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,24 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,55 Hz); 6,84 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,52 Hz); 6,81 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,59 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,72 Hz); 6,03 ppm (1H, t, ³J_{H,H} = 5,46 Hz, OH); 3,63 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,49 Hz, CH₂OCH₂); 3,49 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,21 Hz, CH₂OH); 3,06 ppm (2H, q, ³J_{H,H} = 6,75 Hz, ³J_{H,H} = 12,53 Hz, NCH₂CH₂CH₂OH); 2,81 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,49 Hz, CH₂NCH₂); 1,67 ppm (2H, q, ³J_{H,H} = 6,56 Hz, NCH₂CH₂CH₂OH).

1.2.11. Darstellung von N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Stufe a) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin

Die Umsetzung erfolgt unter Verwendung von Piperidin und 4-Fluor-3-nitranilin in Analogie zu Beispiel 1.2.1. 5

Stufe b) N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Die Stufe b) erfolgt analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe b), jedoch wurden N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin und Chlorameisensäure-3-chlorpropylester umgesetzt. 10

Ausbeute: 20,6 g (60,4% d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

IR: 3331 cm^{-1} (νCH_A), 2938, 2854 cm^{-1} (νCH), 1708 cm^{-1} ($\nu \text{C=O}$), 1587 cm^{-1} (C=C), 1532 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1305 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$), 1224 cm^{-1} ($\nu \text{O-C}$). 15

$^1\text{H-NMR}$: 9,95 ppm (1H, s, NH); 7,95 ppm (H⁶, d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,71 \text{ Hz}$); 7,57 ppm (H⁵, dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8,87 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 2,05 \text{ Hz}$); 7,28 ppm (H³, d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,89 \text{ Hz}$); 4,21 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,19 \text{ Hz}$, C(O)OCH_2); 3,73 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,44 \text{ Hz}$, CH_2Cl); 2,85 ppm (4H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,83 \text{ Hz}$, CH_2NCH_2); 1,57 ppm (4H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,49 ppm (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). 15

Stufe c) N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]piperidin 20

Die Ausführung der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe c) durch Umsetzen von N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]piperidin mit Kalilauge. 25

Ausbeute: 13,9 g (83,1% d. Th.)

1.2.12. Darstellung von N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]pyrrolidin

Stufe a) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)pyrrolidin

Die Durchführung erfolgte in Analogie zu Beispiel 1.2.1. unter Verwendung von Pyrrolidin anstelle von Dimethylamin. 30

Stufe b) N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]pyrrolidin

Die Durchführung der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe b) durch Reaktion von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)pyrrolidin mit Chlorameisensäure-3-chlorpropylester. 35

Ausbeute: 23,7 g (72,2% d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

IR: 3331 cm^{-1} (νCH_A), 2967, 2873 cm^{-1} (νCH), 1703 cm^{-1} ($\nu \text{C=O}$), 1578 cm^{-1} (C=C), 1533 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1365 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$), 1226 cm^{-1} ($\nu \text{O-C}$). 40

$^1\text{H-NMR}$: 9,7 ppm (1H, s, NH); 7,96 ppm (H⁶, s); 7,49 ppm (H⁵, dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9,07 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 2,04 \text{ Hz}$); 6,98 ppm (H³, d, $^3J_{\text{H,H}} = 9,24 \text{ Hz}$); 4,20 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,22 \text{ Hz}$, C(O)OCH_2); 3,73 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,46 \text{ Hz}$, CH_2Cl); 3,09 ppm (4H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,05 \text{ Hz}$, CH_2NCH_2); 2,08 ppm (2H, q, $^3J_{\text{H,H}} = 6,35 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$); 1,88 ppm (4H, m, $^3J_{\text{H,H}} = 6,27 \text{ Hz}$, CH_2CH_2). 45

Stufe c) N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]pyrrolidin 45

Die Stufe c) wurde analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe c) durchgeführt, jedoch wurden N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]pyrrolidin und Kalilauge zur Reaktion gebracht. 50

Ausbeute: 13,3 g (69,9% d. Th.)

1.2.13. Darstellung von N-[4-(3-Hydroxyethylamino)-2-nitrophenyl]azepan

Stufe a) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)azepan 55

Die Verbindung wurde wie im Beispiel 1.2.8. angegeben hergestellt.

Stufe b) N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]azepan

Stufe b) wurde analog zu Beispiel 1.2.2. Stufe b) durchgeführt, jedoch wurden N-(4-Amino-2-nitrophenyl)azepan und Chlorameisensäure-3-chlorpropylester zur Umsetzung gebracht. 60

Ausbeute: 32,7 g (95,1% d. Th.)

Schmelzpunkt: 61–63°C

IR: 3395, 3098 cm^{-1} (νCH_A), 2928, 2856 cm^{-1} (νCH), 1726 cm^{-1} ($\nu \text{C=O}$), 1574 cm^{-1} ($\nu \text{C=C}$), 1533 ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1354 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$), 1226 cm^{-1} ($\nu \text{O-C}$). 65

$^1\text{H-NMR}$: 9,75 ppm (1H, s, NH); 7,90 ppm (H⁶, s); 7,48 ppm (H⁵, dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9,08 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,89 \text{ Hz}$); 7,15 ppm (H³, d, $^3J_{\text{H,H}} = 9,17 \text{ Hz}$); 4,20 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,17 \text{ Hz}$, C(O)OCH_2); 3,72 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,44 \text{ Hz}$, CH_2Cl); 3,13 ppm (4H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,44 \text{ Hz}$, CH_2NCH_2); 2,08 ppm (2H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$); 1,67 ppm (4H, s, CH_2CH_2). 65

NCH_2CH_2 ; 1,49 ppm (4H, s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

Stufe c) N-[4-(3-Hydroxyethylamino)-2-nitrophenyl]azepan

Die Herstellung erfolgte, indem N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]azepan mit Natronlauge umgesetzt wurde.
Ausbeute: 12,8 g (34,3% d. Th.)

1.2.14. Darstellung von N-[4-[Di-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrophenyl]pyrrolidin

In 65 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 24,4 g (0,1 Mol) 4-Fluor-3-nitro-N,N-di-(2-hydroxyethyl)-anilin, 7,8 g (0,11 Mol) Pyrrolidin, 5,3 g (0,05 Mol) Kaliumcarbonat und 0,25 g Methyl-tri(C_6-C_8)alkylammoniumchlorid (70%ig in iso-Propanol) gelöst und so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die Umsetzung vollständig war. Die ungelösten Salze wurden in der Hitze abfiltriert und die Mutterlauge abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 23,8 g (80,6% d. Th.)

IR: 3401 cm^{-1} (νCH_2), $2965, 2870\text{ cm}^{-1}$ (νCH), 1630 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1547 ($\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$), 1358 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$).

$^1\text{H-NMR}$: 7,02 ppm ($\text{H}^3\text{H}^5\text{H}^6$, m); 4,73 (2H, t, $^3\text{J}_{\text{H,OH}} = 5,38\text{ Hz}$, CH_2OH); 3,53 ppm (4H, q, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6,34\text{ Hz}$, CH_2OH); 3,36 ppm (4H, t, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 5,74\text{ Hz}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3,04 ppm (4H, t, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6,39\text{ Hz}$, NCH_2); 1,88 ppm (4H, t, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6,42\text{ Hz}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

2. Ausfärbungen

2.1. Färbemittel auf Cremebasis

Farbstoff gemäß Formel (I)	x, x g
Natriumlaurylsulfat (70%ig)	2,5 g
Ölsäure	1,0 g
Natriumsulfit, wasserfrei	0,6 g
Cetyl-Stearylalkohol	12,0 g
Myristylalkohol	6,0 g
Propylenglykol	1,0 g
Ammoniak, 25%	10,0 g
Oxidationsfarbstoffvorprodukte	y, y g
Wasser, ad	100 g

2.2. Verbindungen gemäß Formel (I)

- (I-1) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin
- (I-2) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin
- (I-3) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)pyrrolidin
- (I-4) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)azepan

2.3. Oxidationsfarbstoffvorprodukte

— Entwickler-Komponente:

(E-1) 2,5-Diaminotoluol-sulfat

— Kuppler-Komponente:

(K-1) 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol-sulfat

(K-2) 2-Methylresorcin

2.4. Verfahren

50 g des Färbemittels (im Falle der Rezeptur mit den Oxidationsfarbstoffvorprodukten kurz vor dem Gebrauch mit 50 g H_2O_2 -Lösung (6%ig in Wasser) gemischt) wurden mittels eines Pinsels auf 100%ig ergrautes Haar (4 g Färbemittel pro g Haar) aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wurde das Färbemittel abgespült und das Haar getrocknet.

2.5. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Ausfärbungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Beispiel	Farbstoff gemäß Formel (I)	Oxidationsfarbstoff- vorprodukte	Farbton	
1	2,23 g I-1	-	gleichmäßig hellorange	5
2	2,21 g I-2	-	gleichmäßig hellrosa	
3	2,07 g I-3	-	gleichmäßig tief altrosa	10
4	2,07 g I-3	0,27 g E-1 + 0,79 g K-1	gleichmäßig hellviolett mit blauem Reflex	15

2.6 Anwendungsbeispiele

Färbecreme 1			20
Verbindung (I-1)	3,0 g		
Natriumlaurylsulfat (70%ig)	2,0 g		
Ölsäure	2,0 g		
Natriumsulfit, wasserfrei	0,6 g		
Stearylalkohol	10,0 g		25
Myristylalkohol	6,0 g		
Propylenglykol	1,0 g		
Ammoniak, 25%	8,0 g		
Wasser, ad	100 g		30

Färbecreme 2			
Verbindung (I-2)	1,5 g		
Natriumlaurylsulfat (70%ig)	3,0 g		35
Ölsäure	2,0 g		
Natriumsulfit, wasserfrei	0,6 g		
Cetyl-Stearylalkohol	10,0 g		
Myristylalkohol	6,0 g		
Ethylenglykol	1,0 g		40
Ammoniak, 25%	11,0 g		
Wasser, ad	100 g		

Färbecreme 3			45
Verbindung (I-4)	3,0 g		
Natriumlaurylsulfat (70%ig)	1,5 g		
Ölsäure	3,5 g		
Natriumdithionit	0,3 g		50
Cetyl-Stearylalkohol	15,0 g		
Myristylalkohol	6,0 g		
Propylenglykol	1,5 g		
Ammoniak, 25%	14,0 g		55
Wasser, ad	100 g		

60

65

Färbecreme 4

	Verbindung (I-1)	2,1 g
	Rodol 9 R	0,2 g
	Natriumlaurylsulfat (70%ig)	3,0 g
5	Ölsäure	1,0 g
	Natriumsulfit, wasserfrei	0,7 g
	Cetyl-Stearylalkohol	13,0 g
	Myristylalkohol	6,0 g
10	Ethylenglykol	1,0 g
	Ammoniak, 25%	10,0 g
	Wasser, ad	100 g

Färbecreme 5

15	Verbindung (I-2)	2,3 g
	HC Yellow 2	
	oder HC Yellow 4	
	oder HC Yellow 12	1,0 g
20	Natriumlaurylsulfat (70%ig)	4,0 g
	Ölsäure	1,0 g
	Ascorbinsäure	0,5 g
	Cetyl-Stearylalkohol	10,0 g
25	Myristylalkohol	6,0 g
	Propylenglykol	1,5 g
	Ammoniak, 25%	10,0 g
	Wasser, ad	100 g

Färbecreme 6

30	Verbindung (I-3)	2,0 g
	HC Red BN	0,5 g
	HC Blue 2	0,1 g
35	Natriumlaurylsulfat (70%ig)	1,5 g
	Ölsäure	2,0 g
	Natriumsulfit, wasserfrei	0,6 g
	Cetyl-Stearylalkohol	12,5 g
40	Myristylalkohol	6,0 g
	Propylenglykol	1,0 g
	Ammoniak, 25%	14,0 g
	Wasser, ad	100 g

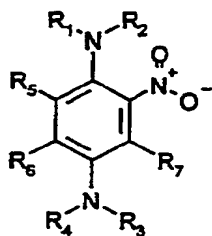
Färbecreme 7

45	Verbindung (I-3)	2,5 g
	6-Nitro-1,2,1,4-tetranydrochinoxalin	0,3 g
50	Natriumlaurylsulfat (70%ig)	2,0 g
	Ölsäure	3,0 g
	Natriumsulfit, wasserfrei	1,0 g
	Cetyl-Stearylalkohol	15,0 g
	Myristylalkohol	6,0 g
55	Propylenglykol	1,0 g
	Ammoniak, 25%	7,0 g
	Wasser, ad	100 g

Färbecreme 8	
Verbindung (I-3)	0,5 g
Kuppler (K-1)	1,5 g
Entwickler (E-1)	1,05 g
Natriumlaurylsulfat (70%ig)	2,5 g
Ölsäure	1,5 g
Natriumsulfit, wasserfrei	0,8 g
Cetyl-Stearylalkohol	12,0 g
Myristylalkohol	6,0 g
Propylenglykol	1,0 g
Ammoniak, 25%	10,0 g
Wasser, ad	100 g

Patentansprüche

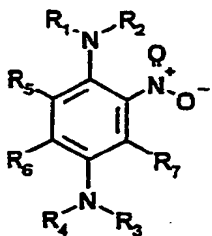
1. Mittel zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, daß als direktziehender Farbstoff ein 2-Nitroanilin-Derivat der allgemeinen Formel (I),



(I)

in der R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Carbamylalkyl-, Mesylaminoalkyl-, Acetylaminominoalkyl-, Ureidoalkyl-, Carbalkoxyaminoalkyl-, Sulfalkyl-, Piperidinoalkyl-, Morpholinoalkyl- oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls in para-Position mit einer Aminogruppe substituiert ist, wobei diese Alkyl- oder Alkoxygruppen ein bis vier Kohlenstoffatome aufweisen, mit der Maßgabe, daß nicht alle vier Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleichzeitig für Wasserstoff stehen, und die Gruppen $-NR_1R_2$ und/oder $-NR_3R_4$ auch stehen können für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-, Morpholin-, Thiomorpholin- oder einen Piperazin-Ring, der am Stickstoffatom auch einen weiteren Substituenten R_8 tragen kann, wobei R_8 ein Wasserstoffatom, eine (C_1-C_4) -Alkyl-, eine Hydroxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_2-C_3) -alkyl-, eine Amino- (C_2-C_3) -alkyl- oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, und R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen (C_1-C_4) -Alkyl-, einen (C_1-C_4) -Alkoxyrest, einen Carboxy-, Sulfo- oder einen (C_2-C_4) -Hydroxyalkylrest stehen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer anorganischen oder organischen Säure enthalten ist.

2. Mittel zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, daß als direktziehender Farbstoff ein 2-Nitroanilin-Derivat der allgemeinen Formel (I),



(I)

in der R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen Alkoxyalkyl-, Carbamylalkyl-, Mesylaminoalkyl-, Acetylaminominoalkyl-, Ureidoalkyl-, Carbalkoxyaminoalkyl-, Sulfalkyl-, Piperidinoalkyl-, Morpholinoalkyl- oder einen Phenylrest, der gegebenenfalls in para-Position mit einer Aminogruppe substituiert ist, wobei diese Alkyl- oder Alkoxygruppen ein bis vier Kohlenstoffatome auf-

weisen, mit der Maßgabe, daß nicht alle vier Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleichzeitig für Wasserstoff stehen, und die Gruppe $n - NR_1R_2$ und/oder $r - NR_3R_4$ auch stehen können für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-, Morpholin-, Thiomorpholin- oder einen Piperazin-Ring, der am Stickstoffatom auch ein n weiteren Substituenten R_8 tragen kann, wobei R_8 ein Wasserstoffatom, eine (C₁-C₄)-Alkyl-, eine Hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl-, eine (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl-, eine Amino-(C₂-C₃)-alkyl- oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, mit der Maßgabe, daß für den Fall, daß nur eine der beiden Gruppen $-NR_1R_2$ oder $-NR_3R_4$ für ein solches Ringsystem steht,

— die jeweils anderen Substituenten R_3 und R_4 bzw. R_1 und R_2 unabhängig voneinander auch stehen können für Wasserstoff, eine (C₁-C₄)-Alkyl- oder eine (C₂-C₃)-Hydroxyalkyl-Gruppe und

— mindestens einer der Substituenten R_5 , R_6 oder R_7 nicht für Wasserstoff steht, und R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen (C₁-C₄)-Alkyl-, einen (C₁-C₄)-Alkoxyrest, einen Carboxy-, Sulfo- oder einen (C₂-C₄)-Hydroxyalkylrest stehen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer anorganischen oder organischen Säure enthalten ist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, und die Gruppe $-NR_1R_2$ für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-, Morpholin-, Thiomorpholin- oder einen Piperazin-Ring, der am Stickstoffatom auch einen weiteren Substituenten R_8 tragen kann, wobei R_8 ein Wasserstoffatom, eine (C₁-C₄)-Alkyl-, eine Hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl-, eine (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl-, eine Amino-(C₂-C₃)-alkyl- oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, steht.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (I) in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es einen weiteren direktziehenden Farbstoff enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp enthält.

8. Verwendung von 2-Nitroanilinen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Färbung von keratinischen Fasern.